

日本国特許庁

PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

12.09.00 #2

JP00/6220.

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日  
Date of Application:

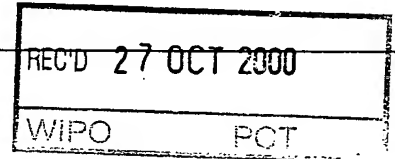
1999年10月22日

出願番号  
Application Number:

10/088265  
平成11年特許願第300894号

出願人  
Applicant(s):

関西ペイント株式会社



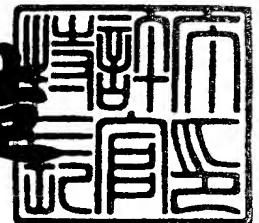
4

PRIORITY  
DOCUMENT  
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年10月13日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

及川耕造



出証番号 出証特2000-3083256

【書類名】 特許願

【整理番号】 9910084

【提出日】 平成11年10月22日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C09D

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関西ペイント  
株式会社内

【氏名】 井坂 尚志

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関西ペイント  
株式会社内

【氏名】 松野 吉純

【発明者】

【住所又は居所】 神奈川県平塚市東八幡4丁目17番1号 関西ペイント  
株式会社内

【氏名】 会田 陽彦

【特許出願人】

【識別番号】 000001409

【氏名又は名称】 関西ペイント株式会社

【代理人】

【識別番号】 100060782

【弁理士】

【氏名又は名称】 小田島 平吉

【選任した代理人】

【識別番号】 100074217

【弁理士】

【氏名又は名称】 江角 洋治

【選任した代理人】

【識別番号】 100080241

【弁理士】

【氏名又は名称】 安田 修

【選任した代理人】

【識別番号】 100103311

---

【弁理士】

【氏名又は名称】 小田嶋 平吾

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 019666

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【ブルーフの要否】 要

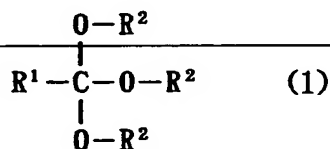
【書類名】 明細書

【発明の名称】 硬化性組成物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 [A] (a) 下記式 (1)

【化 1】



式中、 $\text{R}^1$ は水素原子又は炭素原子数 1～4 のアルキル基を表し、3 個の  $\text{R}^2$  は同一又は異なって、それぞれ炭素原子数 1～4 のアルキル基を表す、  
で示されるオルトエステル、

(b)  $\alpha$ -グリコール及び $\beta$ -グリコールから選ばれる少なくとも 1 種のグリコール 化合物、及び

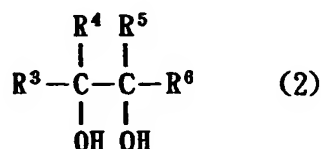
(c) 1 分子中に少なくとも 2 個の水酸基を有する上記 (b) 以外の水酸基含有化合物、  
を反応させてなるポリオルトエステルと、

[B] 水酸基と反応性を有する基を 1 分子中に少なくとも 2 個有する化合物、  
を含有することを特徴とする硬化性組成物。

【請求項 2】 オルトエステル (a) が、オルトギ酸メチル、オルトギ酸エチル、オルト酢酸メチル及びオルト酢酸エチルから選ばれる少なくとも 1 種の化合物であることを特徴とする請求項 1 に記載の硬化性組成物。

【請求項 3】 グリコール化合物 (b) が、下記式 (2)

【化 2】

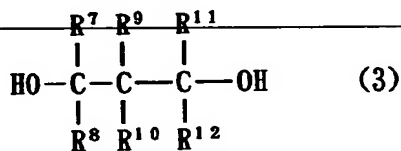


式中、 $\text{R}^3$ 、 $\text{R}^4$ 、 $\text{R}^5$ 及び $\text{R}^6$ は同一又は異なって、それぞれ水素原子又は炭素原子数 1～24 のアルキル基、炭素原子数 7～24 のアラルキル基又はフェニル基を表すか、或いはこれらの基の一部が酸素原子で置換されてなる

基を表し、かつ  $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$  及び  $R^6$  で表される基の炭素原子数の合計は 0～24 の範囲内にあり、また  $R^4$  及び  $R^5$  はこれらが直接結合する炭素原子と一緒にあって環状構造を形成していてもよい、

で示される  $\alpha$ -グリコール及び下記式 (3)

【化 3】



式中、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$  及び  $R^{12}$  は、同一又は異なって、それぞれ水素原子又は炭素原子数 1～24 のアルキル基、炭素原子数 7～24 のアラルキル基又はフェニル基を表すか、或いはこれらの基の一部が酸素原子で置換されてなる基を表し、かつ  $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$  及び  $R^{12}$  で表される基の炭素原子数の合計は 0～24 の範囲内にあり、また  $R^7$  及び  $R^9$ 、又は  $R^7$ 、 $R^9$  及び  $R^{11}$  は、これらが直接結合する炭素原子と一緒にあって環状構造を形成していてもよい、

で示される  $\beta$ -グリコールから選ばれる少なくとも 1 種のグリコール化合物であることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の硬化性組成物。

【請求項 4】 グリコール化合物 (b) が、エチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 2-ヘキサンジオール、ネオペンチルグリコール、2-メチル-1, 3-プロパンジオール、2-メチル-2, 4-ペンタンジオール、3-メチル-1, 3-ブタンジオール、2-エチル-1, 3-ヘキサンジオール、2, 2-ジエチル-1, 3-プロパンジオール、2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタンジオール及び 2-ブチル-2-エチル-1, 3-プロパンジオールから選ばれる少なくとも 1 種の化合物である請求項 1～3 のいずれか一項に記載の硬化性組成物。

【請求項 5】 水酸基含有化合物 (c) が、分子量 90～100, 000 の範囲内にあり、かつ水酸基価が 20～1, 850 の範囲内にあることを特徴とする請求項 1～4 のいずれか一項に記載の硬化性組成物。

【請求項 6】 水酸基含有化合物 (c) 中の水酸基が、オルトエステル (a

）とグリコール化合物（b）で構成される5員環又は6員環のオルトエステルによってブロックされてなることを特徴とする請求項1～5のいずれか一項に記載の硬化性組成物。

【請求項7】 化合物〔B〕が、ポリイソシアネート化合物、アミノ樹脂、エポキシ基含有化合物、アルコキシシリル基含有化合物及び2個以上のカルボン酸無水基を有する化合物から選ばれる少なくとも1種の化合物又は樹脂である請求項1～6のいずれか一項に記載の硬化性組成物。

【請求項8】 酸性触媒をさらに含有することを特徴とする請求項1～7のいずれか一項に記載の硬化性組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、ポリオルトエステルと硬化剤とを含有する新規な硬化性組成物に関し、さらに詳細には、低粘度、高固形分が可能な硬化性組成物に関する。

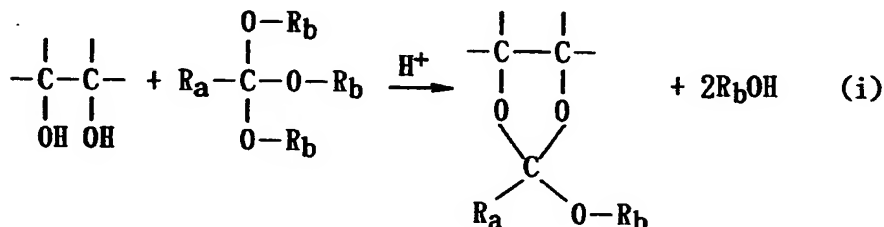
【0002】

【従来の技術及びその課題】

従来、オルトエステルは、脱水剤、各種化合物の合成原料などとして使用されている。また、オルトエステルは水酸基の保護基としても知られており、酸触媒の存在下かつ室温などの温和な条件下で、例えば下記式（i）で示すように反応して水酸基を保護する。

【0003】

【化4】



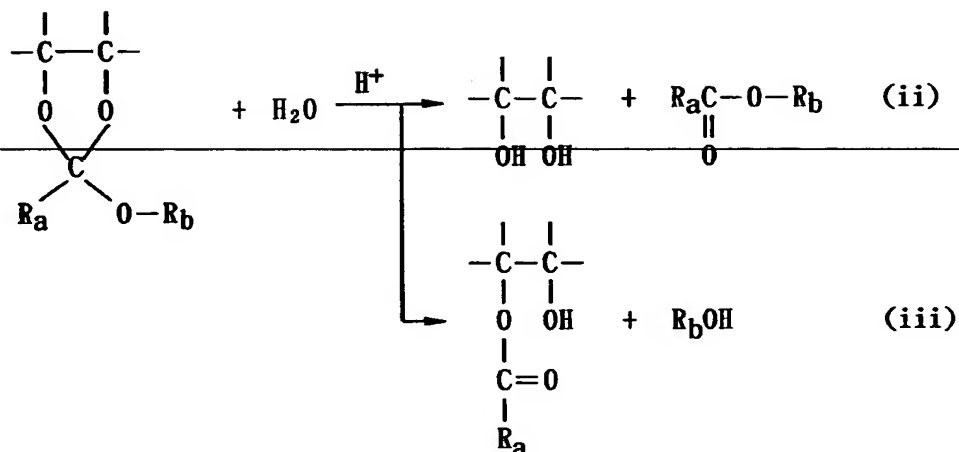
【0004】

保護された水酸基は塩基性条件下では安定であるが、酸性条件下では下記式（

i i) 又は (i i i) に示すように加水分解により保護基が容易に脱離する。

【0005】

【化5】

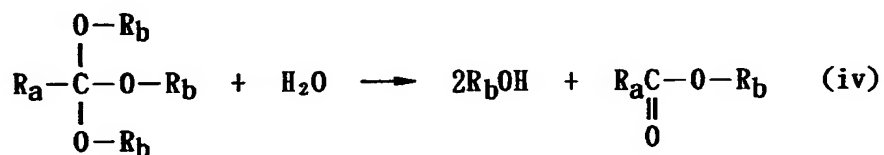


【0006】

また、オルトエステルは、一般に容易に加水分解し、2分子のアルコールと1分子のエステルを生成する。

【0007】

【化6】



【0008】

上記オルトエステルのこのような特性を工業的に利用したポリオルトエステルに関する技術がいくつか提案されている。例えば、特公昭63-20325号公報にはフォトレジスト用としてのポリオルトエステル、特表平5-502465号公報にはドラッグデリバリー用としてのポリオルトエステルが記載されている。

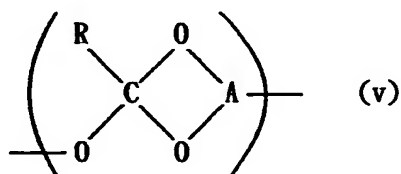
【0009】

これら公報記載のポリオルトエステルは、トリオールとオルトエステルとを縮

合させてなる、特定の繰り返し単位、例えば、下記式 (v) で示される繰り返し単位を有する化合物であるが、しかし、この化合物の製造に際しては、水酸基含有化合物として特定のトリオールしか使用することができず、トリオールとオルトエステルとの配合比によって分子量を変える程度の自由度しかなく、分子設計の自由度が低いという問題がある。

【0010】

【化7】



【0011】

また、特開昭57-42724号公報には、スピロオルトエステル構造を有するポリマーが記載されており、該ポリマーは体積収縮が少ない架橋性高分子であることが示されているが、原料としてカプロラクトンを用いることが必須であるため、分子設計の自由度が低い。さらに、特開昭60-233114号公報には、ビスクロオルトエステル構造を有するポリマーが記載されており、該ポリマーは弾性率と靱性とのバランスに優れる架橋性高分子であることが示されているが、原料としてトリメチロールプロパン又はトリメチロールエタンを用いることが必須であるため、分子設計の自由度が低いという問題がある。

【0012】

オルトエステルのアルコキシ基は、前記したように、酸性触媒の存在下で水酸基とアルコール交換反応することが知られており、2個の水酸基が近接している水酸基含有化合物を用いると5員環、6員環又はビスクロ環を形成せしめることができる。この性質を利用して、オルトエステルは主に生化学の分野で近接した水酸基の保護基として用いられている。

【0013】

オルトエステルのアルコキシ基は、3個ともアルコール交換反応させることが可能であり、多価アルコールと組合せることによりポリオルトエステルとするこ



とができる。この際、単にオルトエステルと多価アルコールとの交換反応（脱アルコールによる縮合反応）を行うと、3次元化によりゲル化する。

【0014】

また、従来、多価水酸基含有化合物又は樹脂と硬化剤とを組合せた硬化性樹脂組成物が知られているが、該硬化性樹脂組成物は、水酸基に起因して、粘度が高くなる、相溶性が低下する、基材に塗布したときに極性が高く基材への濡れ性が悪くなる、ポリイソシアネート化合物などの水酸基と常温で反応性を有する硬化剤と混合した場合の貯蔵安定性が悪いなどの問題がある。

【0015】

本発明の目的は、分子設計の自由度が高く、低粘度で分子量制御が容易なポリオルトエステルを使用した硬化性組成物であって、水酸基に起因する問題、例えば、硬化性組成物の高粘度化の問題がなく、高固形分化が可能で、相溶性、基材への濡れ性、貯蔵安定性などが良好な硬化性組成物を提供することである。

【0016】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記課題を解決すべく鋭意研究を重ねた結果、今回、特定のグリコール化合物、オルトエステル及び多価の水酸基含有化合物を反応させてなるポリオルトエステルと硬化剤とを組合せることによって、上記課題を解決できることを見出し本発明を完成するに至った。

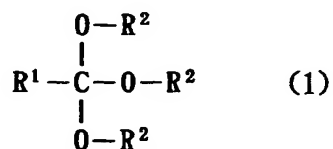
【0017】

すなわち、本発明は、

〔A〕 (a) 下記式 (1)

【0018】

【化8】



【0019】

式中、 $\text{R}^1$ は水素原子又は炭素原子数1～4のアルキル基を表し、3個の $\text{R}^2$

は同一又は異なって、それぞれ炭素原子数 1～4 のアルキル基を表す、  
で示されるオルトエステル、

(b) α-グリコール及びβ-グリコールから選ばれる少なくとも 1 種のグリコール 化合物、及び

(c) 1 分子中に少なくとも 2 個の水酸基を有する上記 (b) 以外の水酸基含有化合物、

を反応させてなるポリオルトエステルと、

〔B〕水酸基と反応性を有する基を 1 分子中に少なくとも 2 個有する化合物、を含有することを特徴とする硬化性組成物を提供するものである。

【0020】

以下、本発明の硬化性組成物についてさらにを詳細に説明する。

【0021】

【発明の実施の形態】

ポリオルトエステル〔A〕

本発明組成物における〔A〕成分であるポリオルトエステル〔A〕は、以下に述べるオルトエステル (a) とグリコール化合物 (b) と水酸基含有化合物 (c) の反応生成物である。

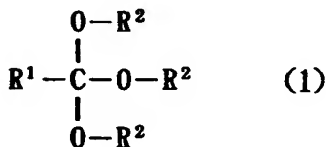
【0022】

オルトエステル (a) :

(a) 成分であるオルトエステルは、下記式 (1)

【0023】

【化 9】



【0024】

式中、 $\text{R}^1$  は水素原子又は炭素原子数 1～4 のアルキル基を表し、3 個の  $\text{R}^2$

は同一又は異なって、それぞれ炭素原子数 1～4 のアルキル基を表す、  
で示される化合物である。

## 【0025】

上記式(1)において、 $R^1$ 又は $R^2$ によって表されうる炭素原子数1～4のアルキル基は直鎖状又は分岐鎖状であり、例えば、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、イソブチル、*t*-ブチル基などを挙げるができる。

## 【0026】

オルトエステル(a)の具体例としては、例えば、オルトギ酸メチル、オルトギ酸エチル、オルトギ酸プロピル、オルトギ酸ブチル、オルト酢酸メチル、オルト酢酸エチル、オルトプロピオン酸メチル、オルトプロピオン酸エチル、オルト酪酸メチル、オルト酪酸エチルなどを挙げることができ、なかでもオルトギ酸メチル、オルトギ酸エチル、オルト酢酸メチル、オルト酢酸エチルなどが好適である。これらは単独で又は2種以上組合わせて使用することができる。

## 【0027】

グリコール化合物(b) :

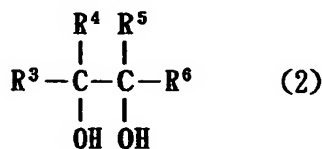
(b)成分であるグリコール化合物は、1分子中に水酸基を2個有する $\alpha$ -グリコール及び $\beta$ -グリコールから選ばれる少なくとも1種のグリコール化合物である。

## 【0028】

$\alpha$ -グリコールとしては、なかでも、下記式(2)

## 【0029】

## 【化10】



## 【0030】

式中、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 及び $R^6$ は同一又は異なって、それぞれ水素原子又は炭素原子数1～24のアルキル基、炭素原子数7～24のアラルキル基又はフェニル基を表すか、或いはこれらの基の一部が酸素原子で置換されてなる基を表し、かつ $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 及び $R^6$ で表される基の炭素原子数の合計は0～

24、好ましくは0～10の範囲内にあり、また $R^4$ 及び $R^5$ はこれらが直接結合する炭素原子と一緒にあって環状構造を形成していてもよい、  
で示される化合物を好適に使用することができる。

【0031】

上記式(2)において、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 又は $R^6$ によって表されうる炭素原子数1～24のアルキル基は直鎖状、分岐鎖状又は環状であり、メチル、エチル、*n*-プロピル、イソプロピル、*n*-ブチル、イソブチル、*t*-ブチル、ペンチル、ヘキシル、*n*-オクチル、2-エチルヘキシル、デシル、ドデシル、オクタデシル、シクロヘキシル、メチルシクロヘキシル、シクロヘキシルメチル、シクロヘキシルエチル基を挙げることができる。

【0032】

上記式(2)において、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 又は $R^6$ によって表されうる炭素原子数7～24のアラルキル基としては、フェニル置換されたアルキル基が好ましく、具体的には例えばベンジル、フェネチル基などを挙げることができる。

【0033】

上記式(2)において、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 又は $R^6$ によって表されうるアルキル基、アラルキル基又はフェニル基の一部が酸素原子で置換されてなる基としては、例えば、メトキシメチル、エトキシメチル、プロポキシメチル、ブトキシメチルなどのアルコキシアルキル基；アセトキシメチル、アセトキシエチルなどのアルカノイルオキシアルキル基；フェノキシメチル、フェノキシエチルなどのアリーロキシアルキル基などを挙げることができる。

【0034】

上記式(2)における $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 又は $R^6$ は、なかでも、水素原子又は炭素原子数1～6のアルキル基であることが好ましい。

【0035】

上記式(2)において、 $R^4$ と $R^5$ が、これらが直接結合する炭素原子と一緒にあって形成することができる環状構造としては、例えば、シクロヘキシル基、シクロペンチル基などを挙げることができる。

【0036】

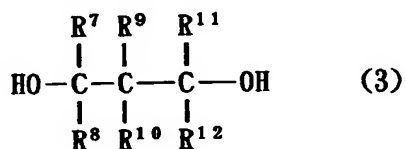
かくして、 $\alpha$ -グリコールの代表例としては、例えば、エチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 2-ブチレングリコール、2, 3-ブチレングリコール、1, 2-ヘキサンジオール、1, 2-ジヒドロキシシクロヘキサン、ピナコール、長鎖アルキルモノエポキシドの加水分解物；グリセリンモノアセテート（ $\alpha$ 体）、グリセリンモノステアレート（ $\alpha$ 体）などの脂肪酸モノグリセリド（ $\alpha$ 体）；3-エトキシプロパン-1, 2-ジオール、3-フェノキシプロパン-1, 2-ジオールなどを挙げることができる。これらのうち、なかでも、エチレングリコール、1, 2-プロピレングリコール、1, 2-ヘキサンジオールが好適である。

【0037】

他方、 $\beta$ -グリコールとしては、なかでも、下記式（3）

【0038】

【化 11】



【0039】

式中、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 及び $R^{12}$ は同一又は異なって、それぞれ水素原子又は炭素原子数1～24のアルキル基、炭素原子数7～24のアラルキル基又はフェニル基を表すか、或いはこれらの基の一部が酸素原子で置換されてなる基を表し、かつ $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 及び $R^{12}$ で表される基の炭素原子数の合計は0～24の範囲内にあり、また $R^7$ 及び $R^9$ 、又は $R^7$ 、 $R^9$ 及び $R^{11}$ はこれらが直接結合する炭素原子と一緒になって環状構造を形成していてもよい、

で示される化合物を好適に使用することができる。

【0040】

上記式（3）において、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 又は $R^{12}$ によって表される炭素原子数1～24のアルキル基としては、前記式（2）において $R^3$ 、 $R^4$

、 $R^5$ 又は $R^6$ によって表されうるアルキル基として前述したものを同様に挙げる  
ことができる。

【0041】

上記式(3)において、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 又は $R^{12}$ によって表され  
うる炭素原子数7～24のアラルキル基としては、フェニル置換されたアルキル  
基が好ましく、具体的には例えば、ベンジル、フェネチル基などを挙げるこ  
とができる。

【0042】

上記式(3)において、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 又は $R^{12}$ によって表され  
うるアルキル基、アラルキル基又はフェニル基の一部が酸素原子で置換されてな  
る基としては、例えば、メトキシメチル、エトキシメチル、プロポキシメチル、  
ブトキシメチルなどのアルコキシアルキル基；アセトキシメチル、アセトキシエ  
チルなどのアルカノイルオキシアルキル基；フェノキシメチル、フェノキシエチ  
ルなどのアリアルオキシアルキル基などを挙げるこ  
とができる。

【0043】

上記式(3)において、 $R^7$ 及び $R^9$ 、又は $R^7$ 、 $R^9$ 及び $R^{11}$ が、これらが直接  
結合する炭素原子と一緒に形成することができる環状構造としては、例え  
ば、シクロヘキシル基、シクロペンチル基などを挙げるこ  
とができる。

【0044】

上記式(3)における $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 又は $R^{12}$ は、なかでも、水  
素原子又は炭素原子数1～6のアルキル基であることが好ましい。

【0045】

かくして、 $\beta$ -グリコールの代表例としては、例えば、ネオペンチルグリコー  
ル、2-メチル-1, 3-プロパンジオール、2-メチル-2, 4-ペンタンジ  
オール、3-メチル-1, 3-ブタンジオール、2-エチル-1, 3-ヘキサン  
ジオール、2, 2-ジエチル-1, 3-プロパンジオール、2, 2, 4-トリメ  
チル-1, 3-ペンタンジオール、2-ブチル-2-エチル-1, 3-プロパン  
ジオール、2-フェノキシプロパン-1, 3-ジオール、2-メチル-2-フェ  
ニルプロパン-1, 3-ジオール、1, 3-プロピレングリコール、1, 3-ブ

チレングリコール、ジメチロールプロピオン酸、ジメチロールブタン酸、2-エチル-1, 3-オクタジオール、1, 3-ジヒドロキシシクロヘキサン；グリセリンモノアセテート（ $\beta$ 体）、グリセリンモノステアレート（ $\beta$ 体）などの脂肪酸モノグリセリド（ $\beta$ 体）などを挙げることができる。これらのうち、なかでも、ネオペンチルグリコール、2-メチル-1, 3-プロパンジオール、2-メチル-2, 4-ペンタジオール、3-メチル-1, 3-ブタンジオール、2-エチル-1, 3-ヘキサジオール、2, 2-ジエチル-1, 3-プロパンジオール、2, 2, 4-トリメチル-1, 3-ペンタジオール、2-ブチル-2-エチル-1, 3-プロパンジオールが好適である。

【0046】

（c）水酸基含有化合物：

（c）成分である水酸基含有化合物は、1分子中に少なくとも2個の水酸基を有する上記グリコール化合物（b）以外の化合物である。

【0047】

水酸基含有化合物（c）としては、 $\alpha$ -グリコール及び $\beta$ -グリコール以外の2個の水酸基を有する化合物又は1分子中に3個以上の水酸基を有する化合物を挙げることができる。

【0048】

$\alpha$ -グリコール及び $\beta$ -グリコール以外の2個の水酸基を有する化合物としては、例えば、1, 4-ブタンジオール、1, 4-ジヒドロキシシクロヘキサン、1, 5-ペンタジオール、1, 6-ヘキサジオール、2, 5-ヘキサジオール、3-メチル-1, 5-ペンタジオール、1, 4-ジメチロールシクロヘキサン、トリシクロデカンジメタノール、2, 2-ジメチル-3-ヒドロキシプロピル-2, 2-ジメチル-3-ヒドロキシプロピオネート [このものはヒドロキシピバリン酸とネオペンチルグリコールとのエステルに相当する]、ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビス（4-ヒドロキシヘキシル）-2, 2-プロパン、ビス（4-ヒドロキシヘキシル）メタン、3, 9-ビス（1, 1-ジメチル-2-ヒドロキシエチル）-2, 4, 8, 10-テトラオキサスピロ [5, 5] ウンデカン、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、テトラ以上の

ポリエチレングリコール、ジプロピレングリコール、トリプロピレングリコール、テトラ以上のポリプロピレングリコール、エチレンオキサイドとプロピレンオキサイドとを共重合してなる両末端に水酸基を有する共重合体、ポリカプロラクトンジオールなどの両末端に水酸基を有する直鎖状ポリエステル、ポリカーボネートジオール、ジエポキシドのカルボン酸付加物などを挙げることができる。

#### 【0049】

また、上記3個以上の水酸基を有する化合物としては、例えば、グリセリン、ジグリセリン、トリグリセリン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、ソルビトール、マンニット、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン、ジトリメチロールプロパン、トリス（2-ヒドロキシエチル）イソシアヌレート、グルコン酸、3個以上の水酸基を含有するポリマー（3個以上の水酸基を含有するポリエステル、ポリエーテル、アクリルポリマー、ケトン樹脂、フェノール樹脂、エポキシ樹脂、ウレタン樹脂、ポリ酢酸ビニルのケン化物であるポリビニルアルコール、グルコースなどの天然糖類等）などを挙げることができる。

#### 【0050】

水酸基含有化合物（c）としては、水酸基価が20～1850 mg KOH/g、特に40～1650 mg KOH/gの範囲内にあるものが好適に使用することができる。

#### ポリオルトエステル【A】の製造：

本発明組成物の1成分であるポリオルトエステル【A】を製造するにあたり、オルトエステル（a）とグリコール化合物（b）と水酸基含有化合物（c）との配合比率は、特に限定されるものではないが、一般には、水酸基含有化合物（c）中の水酸基1当量に対して、オルトエステル（a）の量が0.01～10モル、好ましくは0.05～5モル、さらに好ましくは0.1～2モルの範囲内にあり、かつグリコール化合物（b）の量が0.01～10モル、好ましくは0.05～5モル、さらに好ましくは0.1～2モルの範囲内にある割合で用いることが、分子量制御のし易さなどの面から適当である。

#### 【0051】

ポリオルトエステル【A】は、上記（a）、（b）及び（c）の3成分を縮合



反応させることによって得ることができる、例えば、上記 3 成分を必要に応じて、有機溶剤及び酸触媒の存在下で、通常、室温～250℃、好ましくは 70～200℃の範囲内の温度で 1～20 時間程度加熱し縮合反応させることによって好適に製造することができる。

## 【0052】

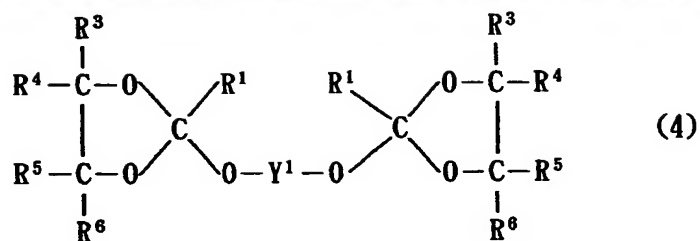
上記反応において、オルトエステル (a) のアルコキシ基は、グリコール化合物 (b) 及び水酸基含有化合物 (c) のアルコール部分と交換反応を起こす。その際、オルトエステル (a) は、通常、近接した水酸基を有するグリコール化合物 (b) である  $\alpha$ -グリコール又は  $\beta$ -グリコールと優先的に反応して環状構造を形成する。すなわち、グリコール化合物 (b) は、3 官能であるオルトエステル (a) の 2 個の官能基 (アルコキシ基) と優先的に反応して環化する。オルトエステルの残りの 1 個のアルコキシ基は水酸基含有化合物 (c) と反応する。かくして、ポリオルトエステル [A] は、その製造に際して分子間の橋架けを伴わないため、分子量や粘度の増大が抑制されたものとすることができる。他方、グリコール化合物 (b) を存在させずに、オルトエステル (a) と水酸基含有化合物 (c) とを直接反応させると、分子間の架橋反応が起り、生成物の分子量や粘度がどんどん増大する。本発明組成物におけるポリオルトエステル [A] は、オルトエステル (a) と水酸基含有化合物 (c) に、さらにグリコール化合物 (b) を加えて反応させることにより、分子量や粘度の増大を抑制したものである。

## 【0053】

上記の如くして製造されるポリオルトエステル [A] は、例えば、前記式 (1) のオルトエステルと、前記式 (2) の  $\alpha$ -グリコール及び 1 分子中に 2 個の水酸基を有する化合物を原料として用いた場合、下記式 (4)

## 【0054】

【化 12】



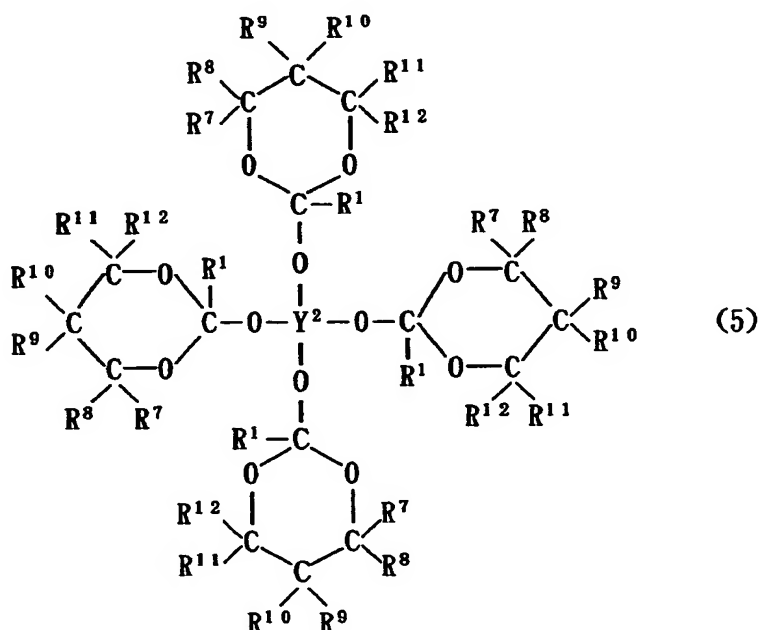
【0055】

式中、 $Y^1$ は1分子中に2個の水酸基を有する化合物から該2個の水酸基を除いた残基を表し、 $R^1$ 、 $R^3$ 、 $R^4$ 、 $R^5$ 及び $R^6$ は前記定義のとおりである

で示される構造を有することができ、また、前記式(1)のオルトエステルと、前記式(3)の $\beta$ -グリコール及び1分子中に4個の水酸基を有する化合物を原料として用いた場合、下記式(5)

【0056】

【化 13】



【0057】

式中、 $Y^2$ は1分子中に4個の水酸基を有する化合物から該4個の水酸基を除いた残基を表し、 $R^1$ 、 $R^7$ 、 $R^8$ 、 $R^9$ 、 $R^{10}$ 、 $R^{11}$ 及び $R^{12}$ は前記定義の

とおりである、  
で示される構造を有することができる。

## 【 0 0 5 8 】

水酸基と反応性を有する基を 1 分子中に少なくとも 2 個有する化合物 [B]

本発明組成物における [B] 成分である水酸基と反応性を有する基を 1 分子中に少なくとも 2 個有する化合物（「化合物 [B]」と略称することがある）は、  
水酸基と反応性を有する化合物であり、本発明組成物におけるポリオルトエステル [A] のオルトエステル基が加水分解して生成する水酸基と反応して硬化物を形成することができるものである。

## 【 0 0 5 9 】

化合物 [B] の代表例としては、例えば、ポリイソシアネート化合物、アミノ樹脂、エポキシ基含有化合物、アルコキシシリル基含有化合物及び 2 個以上のカルボン酸無水基を有する化合物などを挙げることができる。

## 【 0 0 6 0 】

上記ポリイソシアネート化合物には、イソシアナト基（NCO 基）がブロック化されていないもの（以下、「非ブロック化ポリイソシアネート化合物」と略称することがある）、及びイソシアナト基が部分的に又は完全にブロック化されたもの（以下、「ブロック化ポリイソシアネート化合物」と略称することがある）のいずれもが包含される。

## 【 0 0 6 1 】

非ブロック化ポリイソシアネート化合物としては、例えば、リジンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリメチルヘキサジイソシアネートなどの脂肪族ジイソシアネート類；水素添加キシリレンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート、メチルシクロヘキサン-2, 4 もしくは 2, 6-ジイソシアネート、4, 4'-メチレンビス（シクロヘキシルイソシアネート）、1, 3-（イソシアナトメチル）シクロヘキサンなどの環状脂肪族ジイソシアネート類；トリレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、ジフェニルメタンジイソシアネートなどの芳香族ジイソシアネート類；リジントリイソシアネートなどの 3 価以上のポリイソシアネートなどの如き有機ポリイソシアネート

それ自体、又はこれらの有機ポリイソシアネートと多価アルコール、低分子量ポリエステル樹脂もしくは水などの付加物、あるいは上記した如き各有機ジイソシアネート同志の環化重合体（例えば、イソシアヌレート）、ビウレット型付加物などが挙げられる。

#### 【 0 0 6 2 】

ブロック化ポリイソシアネート化合物は、上記非ブロック化ポリイソシアネート化合物のイソシアナト基をブロック化剤でブロック化してなるものである。上記ブロック化剤としては、例えば、フェノール、クレゾール、キシレノールなどのフェノール系； $\epsilon$ -カプロラクタム、 $\delta$ -バレロラクタム、 $\gamma$ -ブチロラクタム、 $\beta$ -プロピオラクタムなどラクタム系；メタノール、エタノール、 $n$ -もしくは $i$ -プロピルアルコール、 $n$ -、 $i$ -もしくは $t$ -ブチルアルコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ベンジルアルコールなどのアルコール系；ホルムアミドキシム、アセトアルドキシム、アセトキシム、メチルエチルケトキシム、ジアセチルモノオキシム、ベンゾフェノンオキシム、シクロヘキサンオキシムなどオキシム系；マロン酸ジメチル、マロン酸ジエチル、アセト酢酸エチル、アセト酢酸メチル、アセチルアセトンなどの活性メチレン系などのブロック化剤を好適に使用することができる。上記非ブロック化ポリイソシアネートと上記ブロック化剤とを混合することによって容易にポリイソシアネートのイソシアナト基をブロック化することができる。

#### 【 0 0 6 3 】

これらのポリイソシアネート化合物は単独で又は2種以上を組合せて使用することができる。

#### 【 0 0 6 4 】

化合物〔B〕として使用可能なアミノ樹脂としては、例えば、メラミン、尿素、ベンゾグアナミン、アセトグアナミン、ステログアナミン、スピログアナミン、ジシアンジアミド等のアミノ成分とアルデヒドとの反応によって得られるメチ

ロール化アミノ樹脂が挙げられる。上記アルデヒドとしては、例えば、ホルムアルデヒド、パラホルムアルデヒド、アセトアルデヒド、ベンズアルデヒド等が挙げられる。また、このメチロール化メラミン樹脂を1種又は2種以上のアルコールによってエーテル化したものも上記アミノ樹脂に包含される。エーテル化に用いられるアルコールとしては、例えば、メチルアルコール、エチルアルコール、*n*-プロピルアルコール、イソプロピルアルコール、*n*-ブチルアルコール、イソブチルアルコール、2-エチルブタノール、2-エチルヘキサノール等の1価アルコールが挙げられる。これらのうち、なかでもメチロール化メラミン樹脂のメチロール基の少なくとも一部を炭素原子数が1～4の1価アルコールでエーテル化してなるメラミン樹脂が好適である。

#### 【0065】

上記メラミン樹脂の具体例としては、例えば、サイメル300、同303、同325、同327、同350、同730、同736、同738 [以上、いずれも三井サイテック(株)製]、メラン522、同523 [以上、いずれも日立化成(株)製]、ニカラックMS001、同MX430、同MX650 [以上、いずれも三和ケミカル(株)製]、スミマールM-55、同M-100、同M-40S [以上、いずれも住友化学(株)製]、レジミン740、同747 [以上、いずれもモンサント社製] などのメチルエーテル化メラミン樹脂；ユーバン20SE、同225 [以上、いずれも三井東圧(株)製]、スーパーベッカミンJ820-60、同L-117-60、同L-109-65、同47-508-60、同L-118-60、同G821-60 [以上、いずれも大日本インキ化学工業(株)製] などのブチルエーテル化メラミン樹脂；サイメル232、同266、同XV-514、同1130 [以上、いずれも三井サイテック(株)製]、ニカラックMX500、同MX600、同MS35、同MS95 [以上、いずれも三和ケミカル(株)製]、レジミン753、同755 [以上、いずれもモンサント社製]、スミマールM-66B [住友化学(株)製] などのメチルエーテルとブチルエーテルとの混合エーテル化メラミン樹脂などを挙げることができる。これらのメラミン樹脂は単独で又は2種以上組合せて使用することができる。

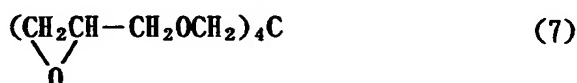
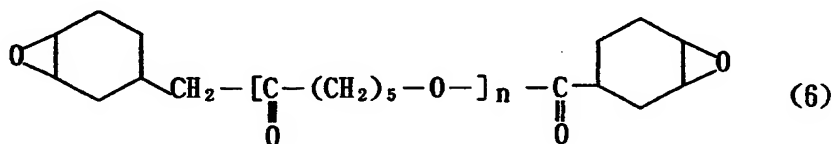
#### 【0066】

化合物〔B〕として使用可能なエポキシ基含有化合物は、1分子中にエポキシ基を2個以上有する化合物であり、その代表例としては、エチレングリコールジグリシジルエーテル、ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、トリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、ポリプロピレングリコールジグリシジルエーテル、1,4-ブタンジオールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、1,6-ヘキサジオールジグリシジルエーテル、グリセリンジグリシジルエーテル、ジグリセリントトラグリシジルエーテル、トリメチロールプロパントリグリシジルエーテル、2,6-ジグリシジルフェニルエーテル、ソルビトールトリグリシジルエーテル、トリグリシジルイソシアヌレート、ジグリシジルアミン、ジグリシジルベンジルアミン、フタル酸ジグリシジルエステル、ビスフェノールAジグリシジルエーテル、ブタジエンジオキサイド、ジシクロペンタジエンジオキサイド、3,4-エポキシシクロヘキセンカルボン酸とエチレングリコールとのジエステル、3,4-エポキシシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシシクロヘキサンカルボキシレート、3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル-3,4-エポキシ-6-メチルシクロヘキサンカルボキシレート、ビス(3,4-エポキシシクロヘキシルメチル)アジペート、ジシクロペンタジエンオールエポキシドグリシジルエーテル、ジペンテンジオキサイド、ビスフェノールA型エポキシ樹脂とエチレンオキサイドとの付加物、エポリッドGT300(ダイセル化学工業(株)製、3官能脂環式エポキシ化合物)、エポリッドGT400(ダイセル化学工業(株)製、4官能脂環式エポキシ化合物);エポリッドGT301、同GT302、同GT303(以上、いずれもダイセル化学工業(株)製、開環ε-カプロラクトン鎖含有3官能脂環式エポキシ化合物);エポリッドGT401、同GT402、同GT403(以上、いずれもダイセル化学工業(株)製、開環ε-カプロラクトン鎖含有4官能脂環式エポキシ化合物);エピコート828、同834、同1001(以上、いずれも油化シェルエポキシ(株)製、ビスフェノールA型エポキシ樹脂);エピコート154(油化シェルエポキシ(株)製、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂)、下記式(6)で表されるセロキサイド2081、同2082、同2083(以上、いずれもダイセル化学

工業（株）製、下記式（6）において、 $n=1$ のものがセロキサイド2081、 $n=2$ のものがセロキサイド2082、 $n=3$ のものがセロキサイド2083）；下記式（7）で表されるデナコールEX-411（ナガセ化成（株）製）などを挙げることができる。

【0067】

【化14】



【0068】

式（6）において、 $n'$  は1～3の整数を表す。

【0069】

また、上記エポキシ基含有化合物としては、グリシジル（メタ）アクリレート、アリルグリシジルエーテル、3，4-エポキシシクロヘキシルメチル（メタ）アクリレートなどのエポキシ基含有重合性不飽和モノマーとその他の重合性不飽和モノマーとの共重合ポリマーも挙げるすることができる。上記その他の重合性不飽和モノマーとしては、例えば、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、 $n$ -プロピル（メタ）アクリレート、イソプロピル（メタ）アクリレート、 $n$ -ブチル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、 $tert$ -ブチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、 $n$ -オクチル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、トリデシル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ）アクリレート等の $C_{1\sim 24}$ アルキル（メタ）アクリレート；2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、ヒドロキシプロピル（メタ）アクリレート、2，3-ジヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、4-ヒドロキシブチル（メタ）アクリレート、ポリエチレングリコールモノ（メタ）アクリレート等の、多価アルコールとアクリル酸又はメタクリル酸との

モノエステル化物；上記多価アルコールとアクリル酸又はメタクリル酸とのモノエステル化物に  $\epsilon$ -カプロラク톤を開環重合した化合物；ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルメチルジメトキシシラン、ビニルメチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -（メタ）アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -（メタ）アクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -（メタ）アクリロイルオキシプロピルメチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -（メタ）アクリロイルオキシプロピルトリエトキシシラン、 $\beta$ -（メタ）アクリロイルオキシエチルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -（メタ）アクリロイルオキシブチルフェニルジメトキシシランなどのアルコキシシリル基含有重合性不飽和化合物；アクリロニトリル、メタクリロニトリル、トリシクロデカニル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、酢酸ビニル、バオバモノマー（シェル化学社製）、スチレン、ビニルトルエン、 $\alpha$ -メチルスチレンなどが挙げられる。

## 【0070】

上記エポキシ基含有化合物は、単独で又は2種以上を組合せて使用することができる。上記エポキシ基含有化合物のエポキシ基の含有量は特に限定されるものではないが、通常、エポキシ当量が100～3,000、好ましくは100～1,500の範囲内にあることが適当である。

## 【0071】

化合物〔B〕として使用可能なアルコキシシリル基含有化合物は、1分子中にアルコキシシリル基を2個以上含有する化合物であり、例えば、ジメトキシジメチルシラン、ジメトキシジエチルシラン、ジメトキシジフェニルシラン、ジエトキシジメチルシラン、トリメトキシメチルシラン、トリメトキシエチルシラン、トリメトキシプロピルシラン、トリメトキシフェニルシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトラブトキシシラン、ジメトキシジエトキシシランなどの重合性不飽和基を有さないアルコキシシラン；ビニルトリメトキシシラン、ビニルトリエトキシシラン、ビニルメチルジメトキシシラン、ビニルメチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -（メタ）アクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -（メタ）アクリロイルオキシプロピルメチルジメトキシシラン、 $\gamma$ -（メタ）アクリロイルオキシプロピルメチルジエトキシシラン、 $\gamma$ -（メタ）アク



リロイルオキシプロピルトリエトキシシラン、 $\beta$ -（メタ）アクリロイルオキシエチルトリメトキシシラン、 $\gamma$ -（メタ）アクリロイルオキシブチルフェニルジメトキシシランなどの重合性不飽和基含有アルコキシシラン；上記重合性不飽和基を有さないアルコキシシラン及び／又は重合性不飽和基含有アルコキシシランの部分縮合物；上記重合性不飽和基含有アルコキシシランと該アルコキシシランと共重合可能な重合性不飽和モノマーとの共重合体などを挙げることができる。

#### 【0072】

上記共重合体のモノマー成分である、アルコキシシランと共重合可能な重合性不飽和モノマーとしては、前記エポキシ基含有化合物が共重合ポリマーである場合の、エポキシ基含有重合性不飽和モノマーと共重合する「その他の重合性不飽和モノマー」として使用できるアルコキシシリル基含有重合性不飽和化合物以外のモノマーを挙げるすることができる。

#### 【0073】

化合物〔B〕として使用可能な2個以上のカルボン酸無水基を有する化合物（以下、「ポリ酸無水物」と略称することがある）としては、例えば、無水ピロメリット酸、エチレングリコール1モルと無水トリメリット酸2モルとの縮合物〔エチレンビス（アンヒドロトリメリテート）〕、グリセリン1モルと無水トリメリット酸3モルとの縮合物〔グリセリントリス（アンヒドロトリメリテート）〕など；コハク酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバシン酸、ドデカン二酸、ダイマー酸、エチルーオクタデカン二酸、フェニルーヘキサデカン二酸、1，4-シクロヘキサンジカルボン酸などの多塩基酸が分子間縮合した直鎖状又は環状ポリ酸無水物；無水マレイン酸、テトラヒドロフタル酸無水物などの重合性不飽和酸無水物を一単量体成分とするポリマーを挙げるすることができる。該ポリマーを形成することができる重合性不飽和酸無水物以外の単量体としては、例えば、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、*n*-プロピル（メタ）アクリレート、イソプロピル（メタ）アクリレート、*n*-ブチル（メタ）アクリレート、イソブチル（メタ）アクリレート、*tert*-ブチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、*n*-オクチル（メタ）アクリレート、ラウリル（メタ）アクリレート、トリデシル（メタ）アクリレート、ステアリル（メタ

）アクリレート等の $C_{1\sim 24}$ アルキル（メタ）アクリレート；アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、アクリロニトリル、メタクリロニトリル、トリシクロデカニル（メタ）アクリレート、イソボルニル（メタ）アクリレート、酢酸ビニル、ベオバモノマー（シェル化学社製）、スチレン、ビニルトルエン、 $\alpha$ -メチルスチレンなどが挙げられる。

#### 【0074】

上記ポリ酸無水物の酸無水基の含有量は特に限定されるものではないが、通常、酸無水基に基づく全酸価が50～1,100mg KOH/g、好ましくは80～800の範囲内にあることが好適である。

#### 【0075】

以上に述べた化合物〔B〕は、単独で又は2種以上を組合わせて使用することができる。

#### 硬化性組成物

本発明の硬化性組成物は、前記ポリオルトエステル〔A〕と上記化合物〔B〕を必須成分として含有する。上記〔A〕成分と〔B〕成分との配合割合は、特に限定されるものではないが、〔A〕／〔B〕の固形分重量比で、通常、95／5～20／80、好ましくは90／10～30／70の範囲内にあることが適当である。

#### 【0076】

本発明の硬化性組成物は、上記〔A〕及び〔B〕成分以外に、必要に応じて、酸触媒、有機溶剤、硬化触媒、顔料、紫外線吸収剤、塗面調整剤、酸化防止剤、流動性調整剤、ワックス等を適宜含有することができる。

#### 【0077】

上記酸触媒は、オルトエステル基を脱ブロック化して水酸基を再生する反応を促進するための触媒であり、その種類は特に制限されるものではなく、例えば、塩酸、硫酸、硝酸などの無機酸；メタンスルホン酸、エタンスルホン酸、パラトルエンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、ジノニルナフタレンスルホン酸、ジノニルナフタレンジスルホン酸などのスルホン酸化合物；上記スルホン酸化合物のアミンなどの塩基による中和物；上記スルホン酸化合物と、 $n$ -プロパ

ノール、*n*-ブタノール、*n*-ヘキサノール、*n*-オクタノール、イソプロパノール、2-ブタノール、2-ヘキサノール、2-オクタノール、シクロヘキサノール、*tert*-ブタノールなどの第1級、第2級又は第3級アルコール類とのエステル化物；上記スルホン酸化合物と、酢酸グリシジル、ブチルグリシジリエーテルなどのオキシラン基含有化合物との反応によって得られる $\beta$ -ヒドロキシアルキルスルホン酸エステル類；蟻酸、酢酸、プロピオン酸、酪酸、2-エチルヘキサン酸、オクタン酸などのカルボン酸；リン酸モノブチル、リン酸ジブチル、リン酸モノイソプロピル、リン酸ジイソプロピル、リン酸モノオクチル、リン酸ジオクチル、リン酸モノデシル、リン酸ジデシル、メタリン酸、オルトリン酸、ピロリン酸、リン酸トリメチル、リン酸トリエチル、リン酸トリブチル、リン酸トリオクチル、リン酸トリブトキシエチル、トリス・クロロエチルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェートなどの有機リン酸系化合物；サイラキュアUVI-6970、同UVI-6974、同UVI-6990（以上、いずれも米国ユニオンカーバイド社製）、イルガキュア261、同264（以上、いずれもチバ・スペシャリティ・ケミカルズ社製）、CIT-1682（日本曹達(株)製）、BBI-102（みどり化学社製）、アデカオプトマーSP-150、同SP-170（以上、いずれも旭電化社製）などの紫外線の照射によって酸を発生する光潜在性酸発生剤；ルイス酸などを挙げることができる。

【0078】

本発明組成物は、通常、無溶剤又は有機溶剤型の組成物とすることができ、有機溶剤型の組成物とする場合の有機溶剤としては、本発明組成物の各成分を溶解又は分散できるものを使用することができ、例えば、ヘプタン、トルエン、キシレン、オクタン、ミネラルスピリット等の炭化水素系溶剤；酢酸エチル、酢酸*n*-ブチル、酢酸イソブチル、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテルアセテート等のエステル系溶剤；メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、ジイソブチルケトン、シクロヘキサノン等のケトン系溶剤；メタノール、エタノール、イソプロパノール、*n*-ブタノール、*sec*-ブタノール、イソブタノール等のアルコール系溶剤；*n*-ブチルエーテル、ジオキサン、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレング

リコールモノエチルエーテル等のエーテル系；スワゾール 310、スワゾール 1000、スワゾール 1500（以上、いずれもコスモ石油社製）、SHELL SOLA（シェルゾール A、シェル化学社製）等の芳香族石油系溶剤等を挙げることができる。これらの有機溶剤は 1 種で又は 2 種以上を組合せて使用することができる。

#### 【0079】

本発明組成物中に必要に応じて配合される上記硬化触媒は、本発明組成物の硬化反応を促進するものであり、例えば、化合物〔B〕がブロック化ポリイソシアネート化合物である場合には、硬化剤であるブロック化ポリイソシアネート化合物のブロック剤の解離を促進する硬化触媒が好適であり、好適な硬化触媒として、例えば、オクチル酸錫、ジブチル錫ジ（2-エチルヘキサノエート）、ジオクチル錫ジ（2-エチルヘキサノエート）、ジオクチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジラウレート、ジブチル錫オキサイド、ジオクチル錫オキサイド、2-エチルヘキサン酸鉛などの有機金属触媒などを挙げることができる。

#### 【0080】

化合物〔B〕がメラミン樹脂などのアミノ樹脂である場合、特に低分子量の、メチルエーテル化またはメチルエーテルとブチルエーテルとの混合エーテル化メラミン樹脂である場合には、硬化触媒として、りん酸、スルホン酸化合物又はスルホン酸化合物のアミン中和物が好適に用いられる。スルホン酸化合物の代表例としては、p-トルエンスルホン酸、ドデシルベンゼンスルホン酸、ジノニルナフタレンスルホン酸、ジノニルナフタレンジスルホン酸などを挙げることができる。スルホン酸化合物のアミン中和物におけるアミンとしては、1 級アミン、2 級アミン、3 級アミンのいずれであってもよい。

#### 【0081】

化合物〔B〕がエポキシ基含有化合物である場合の硬化触媒としては、例えば、テトラキス（アセチルアセトナト）ジルコニウム、コバルトアセチルアセトナト、トリス（アセチルアセトナト）アルミニウム、マンガンアセチルアセトナトなどのキレート化合物； $\beta$ -ヒドロキシアミノ構造を有する化合物と酸化鉛（II）のキレート化反応物；2-エチルヘキサン酸鉛、セカノイック鉛、ナフテン酸

鉛、オクチル酸鉛、酢酸鉛、乳酸鉛、オクチル酸ジルコニウムなどの金属カルボキシレート；イミダゾール、2-メチルイミダゾール、2-イソプロピルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、2-フェニルイミダゾールなどのイミダゾール化合物などが挙げられる。

## 【0082】

化合物〔B〕がアルコキシシリル基含有化合物である場合の硬化触媒としては、例えば、ドデシルベンゼンスルホン酸、パラトルエンスルホン酸、ジノニルナフタレンスルホン酸、トリフルオロスルホン酸などの有機スルホン酸化合物；これらの有機スルホン酸化合物のアミン中和物；リン酸モノブチル、リン酸ジブチル、リン酸モノイソプロピル、リン酸ジイソプロピル、リン酸モノオクチル、リン酸ジオクチル、リン酸モノデシル、リン酸ジデシル、メタリン酸、オルトリン酸、ピロリン酸、リン酸トリメチル、リン酸トリエチル、リン酸トリブチル、リン酸トリオクチル、リン酸トリブトキシエチル、トリス・クロロエチルホスフェート、トリフェニルホスフェート、トリクレジルホスフェートなどのリン酸系化合物などを挙げることができる。

## 【0083】

化合物〔B〕がポリ酸無水物である場合の硬化触媒としては、例えば、テトラエチルアンモニウムブロマイド、テトラブチルアンモニウムブロマイド、テトラエチルアンモニウムクロライド、テトラブチルアンモニウムフルオライド、テトラブチルホスフォニウムブロマイド、トリフェニルベンジルホスフォニウムクロライドなどの4級塩触媒；トリエチルアミン、トリブチルアミンなどのアミン類などを挙げることができる。

## 【0084】

本発明組成物に必要な応じて配合される顔料としては、チタン白、カーボンブラック、ベンガラ、チタン黄などの無機着色顔料；キナクリドンレッド、アゾレッド、フタロシアニンブルー、フタロシアニングリーン、有機黄色顔料などの有機着色顔料；アルミニウム粉、光輝性マイカ粉などの光輝性顔料などの着色顔料；シリカ粉末、炭酸カルシウム、硫酸バリウム、マイカ、クレー、タルクなどの体質顔料；カルシウムイオン交換シリカ、リン酸塩系防錆顔料、クロム酸塩系顔

料などの防錆顔料などを挙げることができる。

#### 【0085】

本発明組成物は、塗料組成物、接着剤、インキなどの用途、なかでも、塗料組成物として好適に使用することができる。本発明組成物の硬化条件は、特に、限定されるものではないが、通常、5分間以上の硬化時間の場合には、室温（約0℃）～約200℃、特に約60℃～約180℃の範囲内の硬化温度が好適であり、また、5分間未満の硬化時間の場合には、約60℃～約300℃、特に約80℃～約260℃の範囲内の硬化温度が好適である。

#### 【0086】

##### 【実施例】

以下、実施例及び比較例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。以下において、「部」及び「%」はそれぞれ「重量部」及び「重量%」を意味する。

#### 【0087】

##### 合成例1 ポリエステル溶液の製造

攪拌機、冷却器、温度制御装置、水分離器、精留塔、窒素導入管及び溶剤回収装置を備えた反応装置に、1, 6-ヘキサンジオール161部、1, 4-ジメチロールシクロヘキサン351部、トリメチロールプロパン146部、アジピン酸114部、ヘキサヒドロ無水フタル酸300部及びイソフタル酸243部を仕込み、反応容器内の窒素置換を行った後、昇温を始め170℃から230℃へ3時間かけて縮合水を除きながら一定速度で昇温し、ついで230℃に1時間保持した。その後、キシレン50部を添加し、230℃に保持したまま水分離器により縮合水を除きながら、さらに3時間反応を進め、ついで冷却し、キシレン464部を添加して、不揮発分約69%、ガードナー粘度（20℃）Xのポリエステル溶液（PE-1）を得た。得られた樹脂（固形分）は、樹脂酸価6.5mg KOH/g、水酸基価120mg KOH/g、数平均分子量1,800、重量平均分子量5,200であった。

#### 【0088】

##### 合成例2 アクリル樹脂溶液の製造

攪拌機、冷却器、温度制御装置、窒素導入管及び滴下ロートを備えた反応装置

に、キシレン 983 部、3-メトキシブチルアセテート 240 部を仕込み、反応容器内の窒素置換を行い、加熱して 135℃ に保持した。この中に、スチレン 600 部、イソブチルメタクリレート 636 部、2-エチルヘキシルアクリレート 552 部、2-ヒドロキシエチルメタクリレート 612 部及びアゾビスイソブチロニトリル 192 部からなる混合物を 4 時間かけて滴下した。滴下終了後、135℃ で 30 分間熟成し、次にキシレン 168 部及びアゾビスイソブチロニトリル 12 部からなる混合液を 1 時間かけて滴下し、その後 30 分間 135℃ に保持して、不揮発分約 63%、ガードナー粘度 (20℃)  $U^+$  のアクリル樹脂溶液 (AR-1) を得た。得られた樹脂 (固形分) は、水酸基価 110 mg KOH/g、数平均分子量 1,900、重量平均分子量 4,300 であった。

## 【0089】

## 製造例 1

攪拌機、冷却器、温度制御装置及び溶剤回収装置を備えた反応装置に、オルトギ酸メチル 424 部、2-ブチル-2-エチル-1,3-プロパンジオール 640 部、ペンタエリスリトール 136 部及び 90% ギ酸水溶液 4 部を仕込み、アルコール交換反応により生成するメタノールを留去しながら約 85℃ に 1 時間保持した。その後、2 時間かけて 190℃ まで昇温して 365 部のメタノールを回収し、無色透明で液状のポリオルトエステルを得た。得られたポリオルトエステルは、ガードナー粘度  $X^+$ 、重量平均分子量 1540 であった。

## 【0090】

## 製造例 2～12 及び比較製造例 1～3

製造例 1 において、配合する原料組成を下記表 1 に示すとおりとする以外は製造例 1 と同様に反応を行い、各ポリオルトエステルを得た。製造例 6 及び 7 においては、アルコール交換により生成するアルコールに加えて原料中に含まれる有機溶剤 (キシレン) も一部留去した。製造例 6 で得られたポリオルトエステル溶液は、固形分約 74% であり、製造例 7 で得られたポリオルトエステル溶液は、固形分約 68% であった。

## 【0091】

比較製造例 1 で得られたポリオルトエステルは、固形分約 100% であり、結

晶化した。比較製造例 2 及び比較製造例 3 においては、反応途中でゲル化を起した。

---

## 【0092】

製造例 1～5 及び 8～12 で得られたポリオルトエステルは、いずれも無色透明で液状のポリオルトエステルであり、実質的に固形分約 100% であった。なお、製造例 6 及び比較製造例 2 においては、酸触媒を配合していないが、ポリエステル溶液（PE-1）における樹脂中のカルボキシル基が触媒として働く。

---

## 【0093】

表 1 における（註）は、下記の意味を有する。

（注 1）プラクセル 305：ダイセル化学工業（株）製、ポリカプロラクトンポリオール。

## 【0094】



【表 1】

表 1

		実 施 例												比 較 例		
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2	3
(a) 成 分	オルトギ酸メチル	424					106			424	686	424	424	212	35	
	オルト酢酸メチル			480	480	480		120	360							40
	オルトギ酸エチル		592													
(b) 成 分	2-チオール-2-エチル-1,3-プロパンジオール	640	640	640			160	160		320	160	640				
	ネオペンチルグリコール				416				312							
	2,2,4-トリメチル-1,3-ペンタンジオール					584										
(c) 成 分	1, 2-ヘキサジオール												472			
	ペンタエリスリトール	136	136	136	136	136				68	136	136	136	136		
	ポリエスチル溶液 (PE-1)						668								668	
(c) 成 分	アクリル樹脂溶液 (AR-1)							850								850
	ブラクセル 305 (注 1)								550							
	トリメチロールプロパン									268	536					
酸 触媒	90%ギ酸水溶液	4	4	4	4	4		2	3	8	6		4	4		2
	p-トルエンスルホン酸											1				
	回収	365		360	366	342	91	92	267	362	523	341	360	130	16	22
ポリオクトエチル (融) の粘度	メタノール															
	エタノール		539													
	ガードナー粘度	X <sup>+</sup>	W	M	G <sup>+</sup>	A 1 <sup>+</sup>	Z	UV	S	OP	W	Y	T	結晶化	ゲル化	ゲル化
重量平均分子量		1540	1420	1060	430	410	6950	5620	1640	1250	1600	1590	1270	-	-	-

## 【0095】

製造例 1 及び 1 1 で得られたポリオルトエステルとプラクセル (PLACCEL) 303 との重量平均分子量、水酸基価及び粘度を比較すると下記表 2 に示すとおりである。

## 【0096】

表 2 における (註) は、下記の意味を有する。

(註 2) プラクセル 303 : ダイセル化学工業 (株) 製、ポリカプロラクトンポリオール。

## 【0097】

## 【表 2】

表 2

	重量平均 分子量 (加水分解後)	水酸基価* (mgKOH/g)	粘度 (mPa・s)
製造例 1 のポリオルトエステル	1540	550	1350
製造例 1 1 のポリオルトエステル	1590	550	1420
プラクセル 303 (註 2)	610	540	1800

\* 水酸基価は、ポリオルトエステルについては、加水分解後の水酸基価 (水酸基が再生した後の水酸基価) を表す。

## 【0098】

製造例 2～5 及び製造例 8～10 及び 12 で得られたポリオルトエステルは、いずれも製造例 1 で得られたポリオルトエステルより低いガードナー粘度を有していることが表 1 から明らかである。

## 【0099】

製造例 6 で得られたポリオルトエステルは、固形分約 74% であり、このものにキシレンを加えて固形分 69% にしたときのガードナー粘度は V であって、製造例 6 で使用する固形分 69% ポリエステル溶液 (PE-1) の粘度 X より低粘度であった。

## 【0100】

また、製造例 7 で得られたポリオルトエステル溶液は、固形分約 6 8 % であり、このものにキシレンを加えて固形分 6 3 % にしたときのガードナー粘度は O であって、製造例 7 で原料として使用する固形分 6 3 % アクリル樹脂溶液 (A R - 1) の粘度  $U^+$  より低粘度であった。

## 【0 1 0 1】

水酸基と反応性を有する基を 1 分子中に 2 個以上有する化合物の製造

## 製造例 1 3

攪拌機、冷却器、温度制御装置、窒素導入管及び滴下ロートを備えた反応装置に、キシレン 9 8 3 部及び 3 - メトキシブチルアセテート 2 4 0 部を仕込み、反応容器内の窒素置換を行い、加熱して 1 3 5 °C に保持した。この中に、スチレン 7 2 0 部、2 - エチルヘキシルアクリレート 7 2 0 部、グリシジルメタクリレート 9 6 0 部及びアゾビスイソブチロニトリル 1 9 2 部からなる混合物を 4 時間かけて滴下した。滴下終了後、1 3 5 °C で 3 0 分間熟成し、次にキシレン 1 6 8 部及びアゾビスイソブチロニトリル 1 2 部からなる混合液を 1 時間かけて滴下し、その後 3 0 分間 1 3 5 °C に保持して、不揮発分約 6 3 %、ガードナー粘度 (2 0 °C) S のエポキシ基含有アクリル樹脂溶液 (B - 1) を得た。得られた樹脂 (固形分) は、エポキシ当量約 3 7 0、数平均分子量 2, 1 0 0、重量平均分子量 4, 9 0 0 であった。

## 【0 1 0 2】

## 製造例 1 4

攪拌機、冷却器、温度制御装置、窒素導入管及び滴下ロートを備えた反応装置に、キシレン 9 8 3 部及び 3 - メトキシブチルアセテート 2 4 0 部を仕込み、反応容器内の窒素置換を行い、加熱して 1 3 5 °C に保持した。この中に、スチレン 6 0 0 部、無水マレイン酸 6 0 0 部、n - ブチルアクリレート 1 2 0 0 部及びアゾビスイソブチロニトリル 1 9 2 部からなる混合物を 4 時間かけて滴下した。滴下終了後、1 3 5 °C で 3 0 分間熟成し、次にキシレン 1 6 8 部及びアゾビスイソブチロニトリル 1 2 部からなる混合液を 1 時間かけて滴下し、その後 3 0 分間 1 3 5 °C に保持して、不揮発分約 6 3 %、ガードナー粘度 (2 0 °C) R<sup>-</sup> の酸無水基含有アクリル樹脂溶液 (B - 2) を得た。得られた樹脂 (固形分) は、全酸価

約 266 mg KOH/g、半酸価約 138 mg KOH/g、数平均分子量 1, 900、重量平均分子量 4, 800 であった。

【0103】

製造例 15

攪拌機、冷却器、温度制御装置、窒素導入管及び滴下ロートを備えた反応装置に、キシレン 983 部及び 3-メトキシブチルアセテート 240 部を仕込み、反応容器内の窒素置換を行い、加熱して 135℃ に保持した。この中に、スチレン 720 部、n-ブチルメタクリレート 720 部、2-エチルヘキシルアクリレート 480 部、γ-メタクリロイルオキシプロピルトリメトキシシラン 480 部及びアゾビスイソブチロニトリル 192 部からなる混合物を 4 時間かけて滴下した。滴下終了後、135℃ で 30 分間熟成し、次にキシレン 168 部及びアゾビスイソブチロニトリル 12 部からなる混合液を 1 時間かけて滴下し、その後 30 分間 135℃ に保持して、不揮発分約 63%、ガードナー粘度 (20℃) W のアルコキシシリル基含有アクリル樹脂溶液 (B-3) を得た。得られた樹脂 (固形分) は、数平均分子量 2, 800、重量平均分子量 5, 500 であった。

【0104】

製造例 16

攪拌機、冷却器、温度制御装置、窒素導入管及び滴下ロートを備えた反応装置に、キシレン 983 部及び 3-メトキシブチルアセテート 240 部を仕込み、反応容器内の窒素置換を行い、加熱して 135℃ に保持した。この中に、スチレン 480 部、無水マレイン酸 480 部、グリシジルメタクリレート 480 部、2-エチルヘキシルアクリレート 960 部及びアゾビスイソブチロニトリル 192 部からなる混合物を 4 時間かけて滴下した。滴下終了後、135℃ で 30 分間熟成し、次にキシレン 168 部及びアゾビスイソブチロニトリル 12 部からなる混合液を 1 時間かけて滴下し、その後 30 分間 135℃ に保持して、不揮発分約 63%、ガードナー粘度 (20℃) S<sup>+</sup> のエポキシ基と酸無水基とを含有するアクリル樹脂溶液 (B-4) を得た。得られた樹脂 (固形分) は、エポキシ当量約 710、半酸価約 102 mg KOH/g、数平均分子量 2, 200、重量平均分子量 4, 900 であった。

【0105】

硬化性組成物の作成

実施例 1

製造例 1 で得たポリオルトエステル 100 部に、デスモデュール N-3300 (住友バイエルウレタン社製、ヘキサメチレンジイソシアネートのトリイソシアヌレート体) 191 部及び Nacure 5543 (「ネイキュア 5543」、米国、キング・インダストリイズ社製、スルホン酸塩系酸触媒溶液、有効成分約 25%) 11.6 部を配合し、均一に混合して硬化性組成物を得た。

【0106】

実施例 2～22 及び比較例 1～2

実施例 1 において、配合組成を後記表 3 に示すとおりとする以外は実施例 1 と同様に操作を行い各硬化性組成物を得た。

【0107】

表 3 における (註) は、それぞれ下記の意味を有する。

【0108】

(注 1) 及び (注 2) は、前記のとおりの意味を有する。

【0109】

(注 3) サイメル 303 : 三井サイテック (株) 製、メチルエーテル化メラミン樹脂、固形分約 100%。

【0110】

(注 4) サイメル 325 : 三井サイテック (株) 製、メチルエーテル化メラミン樹脂、固形分約 80%。

【0111】

(注 5) SB-20AH : 岡村製油 (株) 製、エチルーオクタデカン二酸のポリ酸無水物、縮合度約 4.1。

【0112】

上記実施例 1～22 及び比較例 1～2 で得られた各硬化性組成物について、相溶性ならびに硬化塗膜の耐溶剤性及びゲル分率について下記試験方法に基づいて試験を行った。また、実施例 1～12 及び比較例 1～2 で得られた各硬化性組成

物については、ポットライフについても試験を行った。これらの試験結果を後記表 3 に示す。更に実施例 1～12 及び比較例 1～2 で得られた各硬化性組成物のガードナー粘度も表 3 に記載する。

### 【0113】

#### 試験方法

相溶性：各硬化性組成物を試験管に入れ、その外観を目視にて観察し、下記基準にて評価した。

### 【0114】

○：曇りがなく透明であり、相溶性良好

△：曇りがあり、相溶性が劣る

×：相分離し、相溶性が著しく劣る。

### 【0115】

耐溶剤性：ミガキ冷延鋼板に、硬化性組成物を乾燥膜厚が約  $30\ \mu\text{m}$  となるように塗布し、 $140^\circ\text{C}$  で 30 分間乾燥（但し、実施例 18 の組成物のみ  $160^\circ\text{C}$  で 30 分間乾燥）させた塗膜を、キシレンをしみ込ませた 3 枚重ねのガーゼにて、塗面に約  $1\ \text{kg}/\text{cm}^2$  の荷重をかけて約 5 cm の長さの間を 20 往復させた後の塗面状態を下記基準により評価した。

### 【0116】

○：塗膜に傷、ツヤボケがなく、良好

△：塗膜に傷又はツヤボケが少しあり、少し劣る

×：塗膜が溶解するか、又は塗膜に著しい傷が発生。

### 【0117】

ゲル分率：テフロンシートに硬化性組成物を乾燥膜厚が約  $30\ \mu\text{m}$  となるように塗布し、 $140^\circ\text{C}$  で 30 分間乾燥（但し、実施例 18 の組成物のみ  $160^\circ\text{C}$  で 30 分間乾燥）させた塗膜を剥離してフリー塗膜を得た。フリー塗膜をアセトン中にて、還流下で 6 時間抽出を行い、抽出前後の塗膜重量から次式に従ってゲル分率（％）を求めた。

### 【0118】

ゲル分率（％）＝（抽出後の塗膜重量／抽出前の塗膜重量）× 100

ポットライフ：硬化性組成物を 1 0 0 C C のガラスビンに入れ、密閉して 3 0 ℃の暗所に放置し、増粘して流動性のなくなる時間を 6 時間置きに測定した。

【0 1 1 9】

○：2 4 時間経過しても流動性を有する

●：6 時間では流動性を有するが、2 4 時間では流動性がない

×：6 時間以内に流動性がなくなる。

---

【0 1 2 0】

【表 3】

表 3

		実 施 例												比較例	
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	1	2
ポリオルト	種 (製造例No.)	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12		
	量	100	100	100	100	100	131	143	100	100	100	100	100		
ブラクセル305 (註1)															100
ブラクセル303 (註2)														100	
デスモデュールN3300		191		181	240	191	62	57	127	227	265	191		187	106
リジントリイソシアネート			90										105		
サイメル303 (註3)															
サイメル325 (註4)															
SB-20AH (註5)															
不揮発分 63%の アクリル 樹脂溶液	(B-1)														
	(B-2)														
	(B-3)														
	(B-4)														
Nacure5543		11.6	7.6	11.2	13.6	11.6	6.5	6.3	9.1	13.1	14.6	11.6	8.2	11.5	8.2
2-エチルヘキサノ酸鉛															
テトラグチンモニカルプロパイド															
試験 結果	ガードナー粘度(25℃)	V	F	Q	KL	G-	Y	T+	S	QR	UV	V+	C-	Z	W
	相溶性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	△
	耐溶剤性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	△
	ゲル分率 (%)	97	99	96	98	95	95	97	99	99	98	99	98	85	96
	ポットライフ	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	×	×

【0 1 2 1】



【表 4】

表 3 (続き)		実 施 例											
		13	14	15	16	17	18	19	20	21	22		
ポリオルト	種 (製造例No.)	1	3	8	4	1	1	1	7	1	1		
エステル	量	100	100	100	100	100	20	20	143	20	20		
ブラクセル 305	(註1)												
ブラクセル 303	(註2)												
デスモデュール N3300						191							
リジントリイソシアネート													
サイメル 303	(註3)	67	67	67		20							
サイメル 325	(註4)				84								
SB-20AH	(註5)								20				
不揮発分	(B-1)						123						
63%の	(B-2)							123					
アクリル	(B-3)									123			
樹脂溶液	(B-4)												
Nacure 5543		6.7	6.7	6.7	6.7	12.4	4	4	4.8	4	4		
2-エチルヘキサン酸鉛							3						
テトラチアフェニルプロピド								1.5	1.5		1.5		
試験	相溶性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○		
結果	耐溶剤性	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○		
	ゲル分率 (%)	99	99	99	99	99	94	95	97	98	99		

【0122】

## 【発明の効果】

本発明の硬化性組成物は、ポリオルトエステルと硬化剤を含有する組成物であり、ポリオルトエステルは、水酸基含有化合物の水酸基部分にオルトエステル構造を導入したものであり、設計の自由度が高く、種々の分野への応用が可能であり、工業的に極めて有用なものである。本発明の硬化性組成物は、水酸基含有化合物における水酸基がオルトエステルによってブロック化されているため、水酸

基に起因する問題、例えば、硬化性組成物の高粘度化の問題がなく、相溶性、基材への濡れ性、貯蔵安定性に優れている。

---

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 分子設計の自由度が高く低粘度で分子量制御が容易なポリオルトエステルを使用した硬化性組成物であって、水酸基に起因する問題、例えば、硬化性組成物の高粘度化の問題がなく、相溶性、基材への濡れ性、貯蔵安定性が良好な硬化性組成物を提供することである。

---

【解決手段】 [A] (a) オルトギ酸メチル、オルトギ酸エチル、オルト酢酸メチル又はオルト酢酸エチルなどのオルトエステル、(b)  $\alpha$ -グリコール及び $\beta$ -グリコールから選ばれる少なくとも1種のグリコール化合物、及び(c) 1分子中に少なくとも2個の水酸基を有する上記(b)以外の水酸基含有化合物を反応させてなるポリオルトエステルと[B] 水酸基と反応性を有する硬化剤を含有する硬化性組成物。

【選択図】 なし

## 認定・付加情報

特許出願の番号	平成11年 特許願 第300894号
受付番号	59901034912
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成11年10月26日

## &lt;認定情報・付加情報&gt;

## 【特許出願人】

【識別番号】	000001409
【住所又は居所】	兵庫県尼崎市神崎町33番1号
【氏名又は名称】	関西ペイント株式会社

## 【代理人】 申請人

【識別番号】	100060782
【住所又は居所】	東京都港区赤坂1-9-15 日本自転車会館内
【氏名又は名称】	小田島 平吉

## 【選任した代理人】

【識別番号】	100074217
【住所又は居所】	東京都港区赤坂1-9-15 日本自転車会館内 小田島特許事務所
【氏名又は名称】	江角 洋治

## 【選任した代理人】

【識別番号】	100080241
【住所又は居所】	東京都港区赤坂1丁目9番15号 日本自転車会館 小田島特許事務所
【氏名又は名称】	安田 修

## 【選任した代理人】

【識別番号】	100103311
【住所又は居所】	東京都港区赤坂1丁目9番15号 日本自転車会館
【氏名又は名称】	小田嶋 平吾

次頁無

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000001409]

---

1. 変更年月日	1990年 8月 9日
[変更理由]	新規登録
住 所	兵庫県尼崎市神崎町33番1号
氏 名	関西ペイント株式会社

